

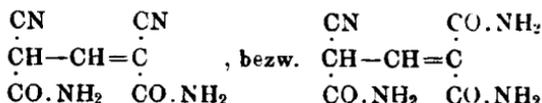
Wenn man die Fälle einer erfolglosen Reaction (nämlich die beiden Letzteren und die Einwirkung des gewöhnlichen Phenylmethylpyrazolons auf Aethoxymethylenmalonsäureester) mit denjenigen vergleicht, in welchen, wenn nicht das unmittelbare Product, doch wenigstens dessen durch cyclische Condensation entstandene Abkömmlinge (Acetondicarbonsäureester und Aethoxymethylenmalonsäureester oder Aethoxymethylenacetessigester, Cyanacetamid und Aethoxymethylenacetessigester) gebildet werden, so ergibt sich als natürliche Folgerung, dass der Reactionsmechanismus als wahrscheinlicher zu betrachten ist, welchen ich in meiner ersten Abhandlung als unwahrscheinlich beurtheilt hatte, wodurch nämlich das erste Product die gemischte Methenylverbindung ist. Wenn Letztere eine weitere cyclische Condensation sehr leicht erleidet, wie bei den Abkömmlingen des Acetondicarbonsäureesters, durch die Gegenwart der Methylengruppe, oder beim Entstehen eines Pyridinkerns, wird die entsprechende geschlossene Kette rasch gebildet. Wenn aber die cyclische Condensation entweder gar nicht, oder nur schwieriger stattfinden kann, so haben zwei Moleküle der gemischten Methenylverbindung Zeit, auf einander zu wirken und somit zwei Moleküle der einfachen zu bilden.

Messina, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

#### 485. G. Errera: Condensation des Cyanacetamids mit Chloroform.

(Eingegangen am 1. October, mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

In einer in der *Gazzetta chimica italiana* unter demselben Titel veröffentlichten Notiz habe ich zwei Substanzen beschrieben, von denen die eine durch die Einwirkung des Natriumäthylats auf ein Gemisch von Acetamid und Chloroform, die andere aus der vorhergehenden mittels concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde, und welchen ich folgende Formeln zuschrieb:

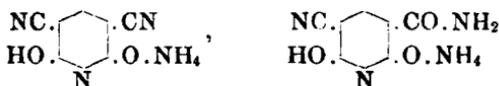


Aber seitdem Guthzeit<sup>1)</sup> bewiesen hat, dass die von mir<sup>2)</sup> durch eine ähnliche Reaction aus Cyanessigester erhaltene Verbindung, die ich als das Amid des Dicarboxylglutaconsäureesters betrachtete, dessen

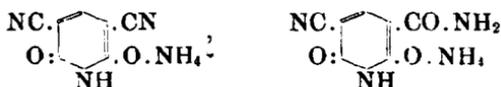
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 779.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1241.

Isomeres, das Ammoniumsalz des Dioxynicotinsäureesters, ist, muss man aus Analogiegründen annehmen, dass eine solche Molekularlagerung auch in den beiden Cyanacetamidabkömmlingen stattfindet, und dass sie folglich Ammoniumsalze:



oder



sind<sup>1)</sup>.

In Betreff der experimentellen Ergebnisse habe ich an den Angaben der früheren Notiz nichts zu ändern. Zur Bestätigung der ersten Analysen füge ich noch folgende hinzu:

0.2333 g Sbst.: 0.3632 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O. — 0.1487 g Sbst.: 36.7 ccm N (14°, 749 mm corr.). — 0.2006 g Sbst.: 0.0185 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 42.86, H 4.08, N 28.57, H<sub>2</sub>O 9.18.  
Gef. » 42.46, » 4.58, » 28.66, » 9.22.

0.1309 g entwässerte Sbst.: 34.9 ccm N (17°, 762.7 mm corr.).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 31.46. Gef. N 31.14.

0.2189 g Sbst.: 0.3312 g CO<sub>2</sub>, 0.0931 g H<sub>2</sub>O. — 0.1453 g Sbst.: 0.0064 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 40.97, H 4.39, H<sub>2</sub>O 4.39.  
Gef. » 41.26, » 4.72, » 4.10.

0.1358 g entwässerte Sbst.: 34.5 ccm N (21°, 756 mm corr.).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 28.57. Gef. N 28.91.

Ueber die Eigenschaften der beiden Verbindungen sind noch folgende neue Beobachtungen zu erwähnen.

Das Ammoniumsalz des  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\beta, \beta'$ -dicyanpyridins (möglicherweise des tautomeren Oxyketodicyandihydropyridins) kann man aus Salzsäure (d = 1.1) krystallisiren, ohne es zu zersetzen. Lässt man es selbst längere Zeit mit der in Wasser gelösten äquimolekularen Menge Natriumhydrat kochen, so bemerkt man keine Ammoniakentwicklung, und aus der beträchtlich eingedampften Flüssigkeit fallen Mineralsäuren die ursprüngliche Verbindung. Wird das Salz mit einem grossen Ueberschuss Natriumhydrat behandelt und die Flüssigkeit längere Zeit eingedampft, so entwickelt sich Ammoniak, aber man erhält ein Gemisch von weiteren Zersetzungsproducten. Es

<sup>1)</sup> Die Stellung des Wasserstoffs ist in beiden Ketoformeln willkürlich gewählt.

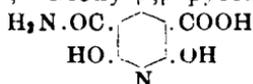
war mir nicht möglich, das dem Ammoniumsalz entsprechende Dioxycyanpyridin in Freiheit zu setzen.

Das Ammoniumsalz des  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\beta, \beta'$ -cyanocarbonamidpyridins (möglicherweise des tantomeren Oxyketocyanocarbonamid-dihydropyridins), welches bekanntlich aus dem oben beschriebenen Salz erhalten wird, indem man Letzteres in warmer, concentrirter Schwefelsäure löst und mit Wasser fällt, lässt sich vollkommen farblos darstellen, wenn man es aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. In den Basen löst es sich leicht, in Wasser sehr wenig, und in chlorammoniumhaltigem Wasser noch weniger: in Folge dessen bildet eine gesättigte, kalte, wässrige Lösung desselben einen Niederschlag, sobald man sie mit Chlorammonium versetzt. Es ist mir hier ebensowenig gelungen, das entsprechende Dioxycyanocarbonamidpyridin in Freiheit zu setzen. Indem ich das Ammoniumsalz mehrere Stunden in offenen Gefäss mit überschüssigem Natriumhydrat (1:10 Mol.) kochte und dann mit einer Säure fällte, erhielt ich ein augenscheinlich aus mehr als einer Verbindung bestehendes Product, welches, aus Wasser umkrystallisirt und analysirt, eine viel grössere Stickstoffmenge lieferte, als die der gewünschten Verbindung entsprechende (1.5–2 pCt.). Dieses in Ammoniakflüssigkeit gelöste und vom überschüssigen Ammoniak durch Kochen befreite Product ergab eine zwar nicht vollkommen reine, aber dem ursprünglichen Ammoniumsalz in Betreff der Zusammensetzung und der Eigenschaften nahestehende Substanz.

Solche Substanzen, der Analogie gemäss, als Ammoniumsalze substituirtter Pyridine zu betrachten (eine Annahme, welche durch deren Eigenschaften nicht ganz ausgeschlossen wird), bietet einige Schwierigkeiten. Eine Thatsache, für welche ich noch keine befriedigende Erklärung gefunden habe, ist, dass die mit, wenn auch überschüssiger, Natronlauge gekochten wässrigen Lösungen entweder gar kein Ammoniak oder sehr schwer und mit undeutlicher Reaction verlieren. Die frühere Formulirung dagegen schildert die Sache in natürlicher Weise.

Um die Unveränderlichkeit der beiden Ammoniumsalze bei einem grossen Salzsäure- oder Schwefelsäure-Ueberschuss zu erklären, muss man, von ihrer sehr geringen Löslichkeit abgesehen, annehmen, dass die substituirtten Pyridine, aus welchen sie sich ableiten, sich wie sehr starke Säuren verhalten, sodass sie in dieser Hinsicht mit Mineralsäuren zu vergleichen wären: eine Eigenschaft, die aus ihrer Structur nicht gerade hervorgeht und eben deshalb sehr sonderbar ist. Mit dieser Annahme ist die Wirkung des Chlorammoniums, welches die Löslichkeit des Ammoniumsalzes des Dioxycyanocarbonamidpyridins herabsetzt, leicht erklärlich: eine Zunahme der Ammoniumionen verursacht eine entsprechende Abnahme in der Concentration des anderen Ions und folglich das Ausfallen des Salzes.

Monoamid der  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\beta, \beta'$ -pyridindicarbonsäure,



Das Dioxycyanocarbonsamidpyridin wird mit viel überschüssiger Kalilauge gekocht, indem man die Flüssigkeit stark eindampft: am Ende der Operation ist eine Ammoniakentwicklung merklich. Durch Salzsäurezusatz wird eine farblose Substanz gefällt, welche aus Wasser mit Thierkohle in weissen Nadelchen krystallisirt. Sie ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol wenig löslich und schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung bei  $213^\circ$ . An der Luft getrocknet, erweist sie sich als frei von Krystallwasser, wie aus folgenden Analysenangaben ersichtlich ist; Letztere führen zur oben angegebenen Formel.

0.2294 g Sbst.: 0.3568 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1320 g Sbst.: 17.4 ccm N ( $28.5^\circ$ , 757.6 mm corr.).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$ . Ber. C 42.42, H 3.03, N 14.14.

Gef. » 42.38, » 3.74, » 14.52.

Messina, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

#### 486. G. Errera und F. Perciabosco: Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

Vorliegende Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, den Dicyanbernstearinsäureester darzustellen (welcher uns dann zu weiteren Versuchen dienen sollte), in der Annahme, dass die Reaction zwischen Halogenen und Natriumcyanessigester mit derjenigen, welche zwischen Halogenen und Natriummalonsäureester stattfindet, und durch welche bekanntlich Acetylentetracarbonsäureester entsteht, parallel wäre. Die Wirklichkeit entsprach aber keineswegs unserer Erwartung, da sich statt des erwarteten Productes eine Reihe anderer Verbindungen bildete, deren Untersuchung wegen ihrer Anzahl sowohl als auch in Folge ihrer Veränderlichkeit, welche ihre Trennung umständlich machte, Schwierigkeiten bot.

Da die Resultate noch nicht endgültig sind, hätten wir, unserem Wunsch gemäss, die vorliegende Mittheilung verschoben, wenn nicht eine in den Proceedings Chem. Soc. 16, 114—115 jüngst erschienene Abhandlung von Jocelyn Field Thorpe und W. J.